

## **ESTEREOQUÍMICA I MECANISMES DE REACCIÓ**

3er de Bioquímica (2on semestre)

Dr. Carles JAIME

### **Tema I.- LA REACCIÓ QUÍMICA. Estructura i reactivitat.**

Dades termodinàmiques i dades cinètiques. La coordenada de reacció i l'estat de transició. El principi de la reversibilitat microscòpica. El postulat de Hammond. Reactivitat i selectivitat. Control termodinàmic i control cinètic de la reacció. Us de las velocitats de reacció. Factors estèrics, electrònics i estereoelectrònics. Efectes del dissolvent.

### **Tema II.- ESTEREOQUÍMICA ESTÀTICA. Configuració i reactivitat.**

Definicions prèvies. Simetria molecular. Enantioisomeria i diastereoisomeria. Formes racèmiques i racemització. Designacions configuracionals absolutes: els sistemes D,L i R,S. Enantioisomeria deguda a àtoms diferents del carboni. Diferenciació d'enantiòmers: creació de relacions diastereoisomèriques. Estereoespecificitat biològica i efecte Ogston. Proquiralitat tetragonal: grups homotòpics, enantiotòpics i diastereotòpics, designacions proquirals, diferenciació de grups enantiotòpics i diastereotòpics. Proquiralitat trigonal: sistema *re/si*, exemples d'estereoespecificitat biològica.

### **Tema III.- ESTEREOQUÍMICA DINÀMICA. Conformació i reactivitat.**

Flexibilitat molecular. Interaccions febles. Anàlisi conformacional de molècules acícliques: consideracions energètiques, relació conformació-reativitat. Anàlisi conformacional de molècules cícliques: el sistema ciclohexànic, relació conformació-reativitat.

### **Tema IV.- CATÀLISI HOMOGÈNEA.**

Catàlisi àcida i catàlisi bàsica. Catàlisi nucleòfila. Catàlisi electròfila. Relació mecanística amb la catàlisi enzimàtica: saturació de l'enzim.

### **Tema V.- COMPOSTOS HETEROAROMÀTICS: FONAMENTS.**

Aromaticitat i reactivitat: generalitats. Divisió electrònica dels compostos heteroaromàtics. Heteroaromàtics de cinc membres amb un heteroàtom. Heteroaromàtics de cinc membres amb dos heteroàtoms. Heteroaromàtics de sis membres amb un heteroàtom: piridina. Heteroaromàtics de sis membres amb més d'un heteroàtom: bases constituents dels àcids nucleics. Descripció mecanística de l'acció catalítica de la tiamina i del piridoxal.

Tema VI.- **RADICALS.**

Aspectes generals de la química dels radicals. Formació de radicals. Reaccionabilitat: orbitals frontera. Reaccions en cadena. Autooxidació. Visió mecanística de l'acció catalítica de la vitamina B<sub>12</sub>.

Tema VII.-**LA QUÍMICA DELS ESTATS EXCITATS: FOTOQUÍMICA.**

Aspectes fonamentals. Processos representatius. Transferència energètica i transferència electrònica. Fotoreduccions i fotooxidacions. Visió mecanística de la fotosíntesi.

Bibliografia:

- *Estereoquímica y su Aplicación en Bioquímica*, W.L. Alworth, Ed. Alhambra, 1972.
- *Physical Organic Chemistry*, N.S. Isaacs, Longman Ed., 1987
- *Primary Metabolism: A Mechanistic Approach*, J. Staunton, Oxford University Press, 1978.
- *Comtemporary Heterocyclic Chemistry*, G.R. Newkome i W.W. Paudler, John Wiley & Sons, 1982.